

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-100283

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

C04B 38/00

B01D 71/02

(21)Application number : 09-265827

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 30.09.1997

(72)Inventor : SUZUKI TOMIO
ODAGIRI TADASHI

(54) POROUS FILM MADE OF CERAMIC USING PLASTIC AS BINDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily produce without firing by incorporating an aggregate particle of a ceramic having a specific aspect ratio in a specific ratio and bonding with a binder consisting of a plastic to form a porous film.

SOLUTION: As the aggregate particle, a silica glass, alumina, zirconia, magnesia or the like is used. The aspect ratio of the aggregate is controlled to ≤ 2.0 and the content of the aggregate in the porous film is controlled to 6-99 vol.%. As the plastic used as the binder, polypropylene, hard vinyl chloride, a high density polyethylene, polyethylene terephthalate, preferably a polyacrylate, polystyrene, nylon and further preferably polyfluorovinylidene, polyether imide or the like and a thermosetting resin are used. The plastic is preferably bonded with the ceramic particle using a silane coupling agent. The fine pore of the porous film uses the void between the aggregate or is formed by the difference of the thermal expansion between the aggregate particle and the binder.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-100283

(43)公開日 平成11年(1999)4月13日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 4 B 38/00
B 0 1 D 71/02

識別記号
3 0 3
3 0 4

F I
C 0 4 B 38/00
B 0 1 D 71/02

3 0 3 Z
3 0 4 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-265827

(22)出願日 平成9年(1997)9月30日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 鈴木 富雄

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

(72)発明者 小田切 正

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡邊 一平

(54)【発明の名称】 プラスチックを結合材とするセラミックよりなる多孔質膜

(57)【要約】

【課題】 焼成を必要とせず容易かつ安価に製造することが可能な多孔質膜を提供する。

【解決手段】 セラミックからなる骨材粒子を、プラスチックからなる結合材により結合せしめた多孔質膜である。骨材粒子のアスペクト比を2.0以下とし、かつ、多孔質膜中の骨材粒子の含有量を60~99体積%とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックからなる骨材粒子を、プラスチックからなる結合材により結合せしめた多孔質膜であって、

骨材粒子のアスペクト比が2.0以下であり、かつ、当該多孔質膜中の骨材粒子の含有量が60～99体積%であることを特徴とする多孔質膜。

【請求項2】 溫度変化に伴うプラスチックの収縮により細孔が形成された請求項1に記載の多孔質膜。

【請求項3】 射出成形により成形された請求項1又は2に記載の多孔質膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラスチックを結合材とするセラミックよりなる多孔質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 多数の微細な細孔を有するセラミック多孔質膜は、高分子膜のようなポリマー多孔質膜と比較して、物理的強度、耐久性に優れるため信頼性が高いこと、耐食性が高いため酸アルカリ等による洗浄を行っても劣化が少ないと、更には、濾過能力を決定する細孔径の制御が比較的容易であること、などの利点を有し、固液分離、液体分離、ガス分離或いは濾過等に使用される分離膜・濾過膜として有用である。

【0003】 このようなセラミック多孔質膜においては、濾過能力を決定するセラミック多孔質膜の形成方法及び性能が技術上のポイントとなる。通常、セラミック多孔質膜は、セラミック粒子を成形後、約500～1000°Cという高温で焼成し、セラミック粒子同士を焼結することにより得ることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記の方法は、セラミック粒子同士が焼結により強固に結合するため、強度、耐食性とも優れた多孔質膜を得られる一方、通常500～1000°Cという高温で焼成しなければ、実用可能な強度を有する多孔質膜を形成することができない。

【0005】 このような焼成では、大量のエネルギーを必要とする他、焼成収縮に起因する寸法精度の低さから細孔径が不規則になったり、焼成後に再度機械加工を施して所望の形状に成形しなければならない等の理由により、製品コストの上昇を招くという問題点があった。

【0006】 本発明は、上述のようなセラミックの焼成の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、焼成を必要とせず容易かつ安価に製造することが可能な多孔質膜を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、セラミックからなる骨材粒子を、プラスチックからなる結合材により結合せしめた多孔質膜であって、骨材粒子のア

スペクト比が2.0以下であり、かつ、当該多孔質膜中の骨材粒子の含有量が60～99体積%であることを特徴とする多孔質膜が提供される。本発明のセラミック多孔質膜は、温度変化に伴うプラスチックの収縮により細孔を形成することも可能であり、また、射出成形により成形されることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】 まず、本発明の多孔質膜について詳細に説明する。一般に、セラミック多孔質膜とは、セラミック粒子間に多数の微細な細孔が形成された材料をいい、当該細孔が有する濾過機能を利用して固液分離、液体分離、ガス分離などの分離や濾過等に好適に用いることができる。

【0009】 本発明の多孔質膜は、従来のような焼結によりセラミック粒子同士を結合した構造ではなく、セラミックよりなる骨材粒子をプラスチックからなる結合材を介して結合した構造をとることが特徴である。当該多孔質膜は焼結によらないため比較的低温で容易、かつ、安価に製造できるほか、焼結のような焼成収縮を伴わないため、より高精度の成形が可能となる。即ち、焼結とは異なり、細孔径のより精密な制御が可能となり、焼成後に機械加工を施す必要もなくなるため、生産性の向上を図ることができる。

【0010】 本発明において、骨材粒子とは多孔質膜の骨格を形成するセラミック粒子である。骨材粒子の材質は、セラミックである限りにおいて特に限定されず、例えばシリカガラス、アルミナ、ジルコニア、ムライト、チタニア、マグネシア或いはそれらの混合物等を用いることができる。

【0011】 また、本発明においては、骨材粒子のアスペクト比、即ち、粒子の短径に対する長径の比率は2.0以下とすることが必要である。アスペクト比を2.0以下とすることにより、粒子形状が球状に近づくため、成形時の流動性を確保することができるからである。また、骨材粒子を最密充填に近い状態で分散させることができるために、成形後に若干の収縮が生じた場合でも高精度の細孔を維持することができる。

【0012】 本発明において、結合材とは多孔質膜の骨格を形成する骨材粒子同士を結合するための材料であり、プラスチックからなるものである。プラスチックからなる結合材を用いることで、成形の際に焼結のような高温は不要となる他、プラスチックの有する流動性により成形時の流動性が向上する。

【0013】 結合材として用いるプラスチックとしては、成形後の強度を確保できる限りにおいて特に限定されず、例えば以下に掲げる熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を好適に用いることができる。また、熱可塑性樹脂同士、熱硬化性樹脂同士であれば2種以上の樹脂を組み合わせて用いてもよい。

【0014】 热可塑性樹脂としては、例えばポリプロ

ピレン、硬質塩化ビニル、高密度ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂を用いることができるが、中でもポリアクリレート、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアセタール、ナイロン6、ナイロン66、ポリ4フッ化エチレン、ポリカーボネートを用いることが好ましく、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルイミド、強化ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミドを用いることが更に好ましい。熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。

【0015】 本発明においては、これらのプラスチックをシランカップリング処理によりセラミック粒子と結合させることができが好ましい。シランカップリング処理を施すことにより、相溶性の低い無機質のセラミックと有機質のプラスチックとがシラノール結合を介してより強固に結合するため、両者が界面で剥離を起こすことがなくなり、多孔質膜の強度を更に高めることができとなる。

【0016】 本発明の多孔質膜の細孔は、骨材粒子間の空隙をそのまま利用して、或いは骨材粒子と結合材の熱膨張率差を利用して形成することができる。骨材粒子間の空隙をそのまま利用する方法（以下、A法という。）においては、骨材粒子の粒度分布がなるべく狭く特定の粒径に揃った粉末、具体的には当該粉末中の90%の粒子群における最小粒子に対する最大粒子の粒径比が2以内となるような粉末を用いるとともに、骨材粒子の含有量を80体積%以上と高くして成形することが好ましい。

【0017】 このような条件では、結合材の量が比較的少ないため、骨材粒子間の空隙を結合材で埋めることができない。即ち、骨材粒子間に残存する空隙を多孔質膜の細孔として利用することができる。

【0018】 また、骨材粒子と結合材の熱膨張率差を利用する方法（以下、B法という。）においては、A法と同様に特定の粒径に揃った粉末を用いるが、成形時には骨材粒子間に空隙が生じないような条件で成形を行う。具体的には、骨材粒子の含有量を60~80体積%程度とやや低めにすることが好ましい。

【0019】 このような条件では、成形時から冷却後に至るまで骨材粒子同士が接触した状態にあるため、当該骨材粒子により成形体全体は収縮せず、形状を維持できる。一方、結合材の量は比較的多いため、成形時には骨材粒子間の空隙を結合材が埋めているが、冷却時には熱膨張率の高い結合材が熱膨張率の低い骨材粒子より大きく収縮し、成形体内部に空隙を生じる。B法では、このように生じた空隙を多孔質膜の細孔として利用する。なお、一般的には、骨材粒子、即ちセラミック粒子の熱膨張係数は $0.5 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度が多く、結合材、即ちプラスチックの熱膨張係数は $10 \sim 200 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度のも

のが多い。

【0020】 多孔質膜の分離・濾過機能を決定する平均細孔径（以下、細孔径という。）の制御は、上述した細孔の形成方法により異なる。A法により細孔を形成する場合には、主として骨材粒子の粒子径を適宜選択することにより、所望の細孔径を調整することができる。例えば、粒径 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の骨材粒子を用いた場合には、平均細孔径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の多孔質膜を得ることができる。

10 【0021】 また、B法により細孔を形成する場合には、骨材粒子の粒径、結合材プラスチックの種類、冷却方法等により細孔径の調整が可能だが、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 程度の骨材粒子を利用した場合には、細孔径 $0.002 \sim 0.02 \mu\text{m}$ 程度の多孔質膜を得ることができる。

【0022】 更に、本発明においては、A法とB法を組み合わせて、異なる細孔径を有する多孔質膜を作製することも可能である。例えば、液体濾過膜であれば、比較的細孔径の大きい基材部にはA法を、比較的細孔径の小さい液体濾過膜部にはB法を用いて作製することができる。この場合、溶融温度の高い熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂を結合材として基材部を射出成形し、溶融温度の低い熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂を結合材として、基材部の周囲に液体濾過膜部をコーティングする方法を用いることが好ましい。

20 【0023】 本発明の多孔質膜における骨材粒子の含有量は、60~99体積%であることが必要である。骨材粒子の含有量を60体積%以上とすることにより、多孔質膜に、強度及び耐食性というセラミックの特徴を効果的に付与することができるとともに、成形時の収縮がより少くなり、高精度の細孔を形成することができる。なお、ここでいう含有量は結合材と骨材粒子との体積比率により決定されるものであり、細孔の体積は含まないものとする。

30 【0024】 一方、骨材粒子の比率が60体積%より少ない場合、成形時の流動性は向上するもののセラミックの有する高強度、高耐食性等の利点が減殺される場合があり、細孔の形成も困難となる。また、骨材粒子の含有量を99体積%以下としたのは、99体積%を超えると結合材の含有量が減少し、多孔質膜において骨材粒子同士を結合することが困難になるからである。

40 【0025】 本発明の多孔質膜は、プラスチック成形の方法に準じて種々の成形方法により成形されるが、射出成形により形成されていることが好ましい。射出成形により成形された多孔質膜は、焼結により形成された多孔質膜と異なり、細孔径の精度が高いことが特徴である。また、寸法調整等の後加工を必要とせず、バリ取り程度の若干の仕上げ加工をすれば済むため加工工程が大幅に簡素化できる利点を有し、複雑形状品を高精度に成形することも可能である。

50 【0026】 これまで説明したように、本発明の多孔

質膜は骨材粒子の粒径により細孔径を制御することができ、平均細孔径が10Å（オングストローム）程度から10μm程度までの細孔を形成することができるため、固液分離、液体分離、ガス分離などの分離膜や濾過膜として好適に用いることができる。また、本発明のセラミック多孔質膜を基材として、その表面に更に微細な細孔を有する多孔質膜を成膜して分離膜や濾過膜を形成することも可能である。

【0027】最後に、本発明の多孔質膜の製造方法について説明する。製造工程としては、骨材粒子の調製、結合材粒子の調製及び両者の混練・成形の3工程となる。

【0028】（骨材粒子の調製）まず、骨材に要求される強度、耐食性等を考慮して、セラミックの種類を選定し、骨材粒子を所望の平均粒径及び粒度分布に調製する。骨材粒子としては、市販のセラミック粉末を用いても良いが、所望の細孔径を得ることができる平均粒径のものを選択する必要がある。

【0029】また、一定の細孔径を得るためにには、粒度分布がなるべく狭く、特定の粒度に揃った粉末、具体的には当該粉末中の90%の粒子群における最小粒子に対する最大粒子の粒径比が2以内となるような粉末を用いることが好ましいが、市販の粉末を水簸等により粒度分布を調整して用いることも可能である。

【0030】前記のように調製された骨材粒子には、シランカップリングのための前処理を施しておくことが好ましい。前処理法としては、スプレー法等を用いることができるが、インテグラルブレンド法を用いて、骨材粒子と結合材との混合時にシランカップリング剤を添加してもよい。

【0031】（結合材粒子の調製）まず、結合材として要求される強度等を考慮して、プラスチックの種類を選定し、所望の平均粒径及び粒度分布を有する結合材粒子を調製する。

【0032】（骨材粒子と結合材粒子の混練・成形）まず、骨材粒子と結合材粒子を混合し、骨材粒子を結合材中に分散する。混合・分散から成形までは、結合材のプラスチックが適度な流動性を保持する温度で行なうことが好ましく、例えば当該プラスチックの溶融温度より若干高い温度とすることにより、分散性・流動性が向上し作業性が向上する。上記の混合・分散処理にはニーダ、トリロールミル等を好適に用いることができる。

【0033】次に、上記混合物を混練後、ペレット化し、これを成形することにより成形品を得る。成形は、押出成形、射出成形等公知のプラスチック成形方法に準じて行なうことができるが、生産性、生産コストの低減等を考慮すると、射出成形によることが好ましい。

【0034】本発明の多孔質膜は、プラスチックに準じた成形方法により製造することができるため、成形品の寸法精度が高いことに加え、セラミックと同様に高い

強度及び耐食性を有するという特徴を有する。なお、本発明の多孔質膜において、プラスチックとして熱可塑性樹脂を用いた場合には、約400℃にてセラミックとプラスチックを溶融分離し、セラミックを回収再使用することが可能である。

【0035】

【実施例】次に、本発明を実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

10 【0036】（実施例1）結合材として熱可塑性樹脂であるポリエチレンテレフタレートを、骨材粒子としてシリカガラスを用い、骨材粒子の含有量が95体積%である多孔質膜を製造した。骨材粒子としては、平均粒径が10μm、アスペクト比がほぼ1である、市販の球状シリカガラス粉末を用い、スプレーによる前処理法にてシランカップリング処理を施した。

【0037】次に、ニーダーを用いて、300℃にて前記処理を施した骨材粒子を溶融した結合材に混合・分散させ、この混練物をペレット化した。得られたペレットを、290℃にて溶融して射出成形を行い、外径10mm、膜圧1mm、長さ15mmの有底円筒状に成形して多孔質膜とした。表1～2に、得られた多孔質膜の平均細孔径及び透水量を測定した値等を記載する。尚、平均細孔径及び透水量は以下の方法にて測定した。

【0038】（平均細孔径の測定方法）多孔質膜の平均細孔径については、水銀圧入法により測定した。

【0039】（透水量の測定方法）外径10mm、膜圧1mm、長さ15mmの有底円筒状の測定用試料S1、若しくは同試料に液体濾過膜部を形成した測定用試料S2を作製し、図1に示す測定法に供し、純水の透水量を測定した。

【0040】測定に当たっては測定用試料を密閉容器1内に収容し、接続管2を測定用試料S1若しくはS2の開口端部に気密的に接続する。これにより、水道水を活性炭フィルタ、イオン交換器を通し、更に分画分子量#2000の限外濾過膜を通した純水が加圧タンク3から所定圧で各試料S1若しくはS2を透過して密閉容器1から排出管4を経て流出する。

【0041】

40 水の供給圧、即ち、試料内外の圧力差は、測定用試料S1にあっては、0.2～0.5Kg/cm²、測定用試料S2にあっては、1～3Kg/cm²とし、下記式（1）により純水の透水量Q（1/m²·hr·(Kg/cm²)）を算出した。

$$Q = V / (A \cdot \Delta P) \quad \dots \quad (1)$$

（但し、V：純水の透水量（1/hr）、A：各試料の濾過面積（m²）、ΔP：水の内外の圧力差（Kg/cm²）とする。）

なお、測定用試料S1、S2は測定前に一晩水中に放置した後、水中に浸漬した状態で真空脱気を行ったものを用いた。

【0042】(実施例2) 実施例1と同様の方法で、結合材としてポリアミドイミド、骨材粒子としてシリカガラスを用い、350℃にて射出成形し基材部を作製した。更に、メタクリル樹脂にシリカガラスを混合し、約260℃で溶融状態にある当該混合体に上記基材部をディッピングし、直ちに引き上げ、約-20℃になっている恒温槽に投入して冷却することにより、厚さ30μmの液体濾過膜部を形成した。表1～2に、得られた多孔質膜の細孔径及び透水量等を測定した値を記載する。

【0043】(比較例1) 骨材粒子の含有量を50体積*10

* %とした点を除いては、実施例1と同様に多孔質膜を製造した。表1～2に、得られた多孔質膜の細孔径及び透水量等の値を記載する。

【0044】(比較例2) 骨材粒子のアスペクト比を2.2とした点を除いては、実施例1と同様に多孔質膜を製造した。表1～2に、得られた多孔質膜の細孔径及び透水量を測定した値等を記載する。

【0045】

【表1】

		多孔質膜原料明細				多孔質膜中の 骨材含有量 (体積%)	
種類	粒径 (μm)	骨材粒子		結合材 種類			
		粒径 (μm)	アスペクト比				
実施例1	SG	10	1.05	PET	95		
2	基材部	SG	25	1.0	PAI	95	
	濾過膜部	SG	10	1.0	MR	70	
比較例1	SG	10	1.05	PET	50		
2	SG	10	2.2	PET	95		

※ 表中の記号は、以下の意味を有する。

SG:シリカガラス, PET:ポリエチレンテレフタレート,

PAI:ポリアミドイミド, MR:メタクリル樹脂

【0046】

【表2】

		多孔質膜評価		備考
		平均細孔径 (μ m)	透水量 ($1/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot (\text{Kg}/\text{cm}^2)$)	
実施例 1		1. 8	2500	
2	基材部	3. 5	10000	
	濾過膜部	0. 01	5	
比較例 1		細孔形成不可	—	
2		—	—	成形困難

【0047】骨材粒子の含有量が60～90体積%の範囲内にある実施例1では所望の細孔が形成できるのに対し、骨材粒子の含有量が60体積%未満である比較例1では細孔を形成することができなかった。また、アスペクト比が2.0以下である実施例1の多孔質膜が成形性に優れるのに対し、アスペクト比が2.0超である比較例2の多孔質膜は、成形が困難であった。更に、実施例2で示すように、本発明のセラミック多孔質膜を基材として、その表面に更に微細な細孔を有する多孔質膜を成膜して分離膜や濾過膜を形成することも可能である。

【0048】

【発明の効果】 本発明の多孔質膜は、プラスチックを結合材として用いているため、プラスチックに準じた成形

* 形方法により容易かつ安価に製造でき、生産性の向上を図ることができる。また、セラミック粒子の含有量を60体積%以上としているため、強度、耐食性というセラミックの特徴を顕著に有するとともに、分離膜、濾過膜として重要な細孔径の制御を精密に行うことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の多孔質膜の透水量を測定する装置を示す概略図である。

【符号の説明】

1…密閉容器、2…接続管、3…加圧タンク、4…排出管、5…バルブ、6…圧力計、S1、S2…測定用試料。

【図1】

